

DOI: 10.11766/trxb202007200407

赵楚, 盛茂银, 李雨萱, 白义鑫, 刘树西. 喀斯特生态系统土壤表面电化学特征及其影响因子[J]. 土壤学报, 2022, 59(3): 756–766.
ZHAO Chu, SHENG Maoyin, LI Yuxuan, BAI Yixin, LIU Shuxi. Characteristics of Soil Electrochemical Properties and Soil Environmental Impact Factors in Karst Ecosystem in South West China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59(3): 756–766.

喀斯特生态系统土壤表面电化学特征及其影响因子*

赵楚^{1, 3}, 盛茂银^{1, 2†}, 李雨萱^{1, 3}, 白义鑫^{1, 3}, 刘树西^{1, 3}

(1. 贵州师范大学喀斯特研究院, 贵阳 550001; 2. 国家喀斯特石漠化治理工程技术研究中心, 贵阳 550001; 3. 贵州省喀斯特石漠化防治与衍生产业工程实验室, 贵阳 550001)

摘要: 以西南喀斯特典型石漠化生态系统土壤为研究对象, 采用空间替代时间的方法, 研究石漠化演替过程中土壤表面电化学特征演变规律及其与土壤理化性质的相关性。采用物质表面联合分析法对不同石漠化等级土壤表面电化学属性进行测定。结果表明, 土壤表面电荷密度、表面电场强度、比表面、表面电荷数量随石漠化强度的增加而下降, 其变化范围分别为 $0.34 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}\sim 0.42 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $4.85\times 10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}\sim 5.86\times 10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ 、 $47.11 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}\sim 53.16 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $16.86 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}\sim 22.82 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 土壤表面电位随石漠化强度的增加而上升, 其变化范围为 $-113.74 \text{ mV}\sim -115.10 \text{ mV}$; 研究区黏土矿物组成为伊利石、高岭石、绿泥石、伊蒙混层、绿蒙混层, 且以绿蒙混层为主; 土壤黏粒、砂粒、非晶质氧化铝、胡敏酸是影响喀斯特石漠化地区土壤表面电化学属性变化的主要因素, 解释率分别为 48.3%、38.1%、13.0%、12.0%; 土壤粒径组成、有机质组分和金属氧化物对土壤表面电化学特征影响由强到弱依次分别为: 土壤黏粒>砂粒>粉粒, 胡敏酸>有机碳>富里酸, 非晶质氧化铝>游离氧化铁>非晶质氧化铁。本研究对中国西南喀斯特石漠化土壤管理与调控、退化植被恢复重建具有重要意义。

关键词: 喀斯特; 土壤表面电化学特征; 石漠化; 土壤理化性质; 演变

中图分类号: S159 **文献标志码:** A

Characteristics of Soil Electrochemical Properties and Soil Environmental Impact Factors in Karst Ecosystem in South West China

ZHAO Chu^{1, 3}, SHENG Maoyin^{1, 2†}, LI Yuxuan^{1, 3}, BAI Yixin^{1, 3}, LIU Shuxi^{1, 3}

(1. Institute of Karst Research, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. National Engineering Research Center for Karst Rocky Desertification Control, Guiyang 550001, China; 3. Guizhou Engineering Laboratory for Karst Rocky Desertification Control and Derivative Industry, Guiyang 550001, China)

Abstract: 【Objective】 Soil surface is the main place for various chemical and biochemical processes in soils and most of the

* 贵州省科学技术基金(黔科合基础[2019]1224号)、贵州省优秀青年科技人才支持计划项目(黔科合平台人才[2017]5638)、贵州省科技计划项目(黔科合平台人才[2017]5726号)和贵州省研究生教育创新计划(黔教合 YJSCXJH[2019]050)资助 Supported by the Science and Technology Fund Project of Guizhou Province (No. [2019]1224), Outstanding Young Science and Technology Talents Support Project of Guizhou Province (No. [2017]5638), Science and Technology Project of Guizhou Province (No. [2017]5726) and Postgraduate Education Innovation Plan of Guizhou Province (No. YJSCXJH[2019]050)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: shmoy@163.com

作者简介: 赵楚(1996—), 男, 江苏南京人, 硕士研究生, 研究方向为土壤电化学。E-mail: 845227965@qq.com

收稿日期: 2020-07-20; 收到修改稿日期: 2021-01-20; 网络首发日期(www.cnki.net): 2021-02-07

negative charges are concentrated here. The five electrochemical characteristics, surface potential, surface charge density, surface electric field strength, specific surface area, and surface charge, deeply affect a series of physical and chemical processes in soils. Therefore, an accurate understanding of the electrochemical properties of soil surface has extensive and profound significance for the prevention and control of soil erosion, soil management and regulation, vegetation restoration and reconstruction in karst areas. However, it is still unclear how soil surface charge properties evolve with environmental factors change in different succession stages of rocky desertification. 【Method】 In this study the method of combined analysis of surface properties was applied to measure surface potential, surface charge density, surface electric field strength, specific surface area, and surface charge of the soils varying in different rocky desertification grades in Anshun area. Correlation and redundancy analyses were used to explore the effects of soil environmental factors on its surface electrochemical properties. 【Result】 Soil surface charge density, surface electric field strength, specific surface area, and surface charge decreased with the increase in rocky desertification intensity, and the variation range was $0.34 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}\sim 0.42 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$, $4.85\times 10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}\sim 5.86\times 10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$, $47.11 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}\sim 53.16 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $16.86 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}\sim 22.82 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. Also, the soil surface potential increased with the increase in rocky desertification intensity and the variation range was $-113.74 \text{ mV}\sim -115.10 \text{ mV}$. Soil clay, sand, amorphous alumina, and humic acid were the main factors affecting soil surface electrochemical properties change, and the interpretation rates were 48.3%, 38.1%, 13.0% and 12.0%, respectively. The effects of soil particle size composition, organic matter composition, and metal oxides on soil surface electrochemical characteristics were as follows: soil clay > sand > silt, humic acid > organic carbon > fulvic acid, and amorphous alumina > free iron oxide > amorphous iron oxide. 【Conclusion】 Our study revealed that during the succession of karst rocky desertification, soil physical properties, chemical properties, and oxide content changed significantly, and this led to changes in soil surface electrochemical properties.

Key words: Karst; Electrochemical properties of soil surface; Rocky desertification; Physical and chemical properties of soil; Evolution

喀斯特地貌是碳酸盐岩受到地表水和地下水的溶蚀作用下形成^[1]。以贵州为代表的西南喀斯特地区是东亚喀斯特发育区的中心，由于较低的环境承载力和突出的人地矛盾，水土流失、植被破坏、基岩裸露等一系列生态退化现象在该区域尤为常见，并形成石漠化景观^[2]。随着石漠化强度的不断发展，水土流失加剧，土壤蓄肥、保肥、供肥能力迅速降低，直至土地生产力丧失^[3]。喀斯特石漠化已成为制约中国西南喀斯特地区农业生产及经济发展的重大生态问题，石漠化治理不仅是我国国家生态保护与建设的重要战略，同时也符合地方社会经济可持续发展的迫切需求^[4]。然而，长期以来缺乏对喀斯特石漠化演替过程中土壤质量演变微观机制的认识，严重影响了石漠化治理成效。

土壤是陆地生态系统的重要组成部分，是生态系统诸多生态过程的载体，同时也是植物群落更新演替过程中不可或缺的研究内容。土壤胶体是指直径在 $1\sim 1\ 000 \text{ nm}$ 之间的土壤颗粒，是土壤中各种化学和生物化学过程进行的主要场所^[5]，且集中土壤中大部分的负电荷，因而是土壤成分中最细微、

最活跃的存在^[6]。土壤的表面电位、表面电荷数量、表面电场强度、比表面积以及表面电荷密度五大电化学特征深刻影响土壤中离子的吸附与解吸、营养元素的赋存及迁移、水力特性等一系列物理、化学过程^[7-9]。例如，Liu 等^[10]对退化草地生态系统的研究发现，土壤肥力的恢复伴随着土壤阳离子交换量、比表面的上升以及表面电位的下降；Lee 等^[11]通过室内模拟降雨试验发现土壤表面电位和电场强度的增大易诱发土壤团聚体的崩解；Li 等^[12]通过对柱状砂土进行研究发现，受电化学性质的影响， Ca^{2+} 对胶体的阻隔效果较 Na^{+} 更明显，土壤胶体也可以抑制氮的迁移。可见，准确而深刻地认识土壤胶体表面电化学性质随石漠化演替的变化过程及响应特征，对于喀斯特地区水土流失防治、土壤管理与调控、植被恢复重建等方面具有广泛而深刻的意义^[13-14]。

但到目前为止，尽管对喀斯特石漠化成因、植被群落结构与演变、土壤理化性质时空分布特征等领域研究较为深入^[15-16]，但对喀斯特生态系统土壤表面电化学特征尚缺乏研究，尤其是土壤表面电化学特征对石漠化演变过程的响应研究更处于空白。

喀斯特生态系统发生石漠化演替后,土壤表面电化特征变化规律不清、石漠化土壤表面电化特征的土壤环境影响因子不明,严重限制了对喀斯特石漠化生态系统土壤物质交换、能量循环等重要科学问题的进一步阐明。为此,本研究以中国西南典型喀斯特石漠化土壤为研究对象,研究不同等级石漠化土壤表面电化特征,探讨土壤表面电化特征对石漠化演变的响应规律及其与土壤环境影响因子的相关关系,以期为中国西南喀斯特石漠化土壤管理与调控、退化植被恢复重建提供理论依据。

1 材料与方方法

1.1 研究区概况

研究区位于贵州省安顺市关岭县与黔西南州贞丰县交界的北盘江峡谷两岸(105°35'29"—105°47'29"E, 25°35'10"—25°41'20"N),该区属典型的泥质灰岩及白云质灰岩构成的喀斯特石漠化地区(图1),海拔443~1366 m,地势西高东低,为亚热带干热河谷气候。该区年均温为18.4℃,年均降水量为863 mm,年相对湿度30%~60%,土壤以石灰土为主。北盘江峡谷两岸

的植被立地条件为不同强度的石漠化环境,乔木主要有圆柏(*Sabina chinensis*)、马尾松(*Pinus massoniana*)、青冈(*Cyclobalanopsis glauca*)等;灌丛主要有花椒(*Zanthoxylum bungeanum*)、刺梨(*Rosa roxbunghii*)、窄叶火棘(*Pyracantha angustifolia*)等;草本主要有肾蕨(*Nephrolepis auriculata*)、铁线莲(*Clematis florida*)、五节芒(*Miscanthus floridulus*)等。

1.2 样地设置与样品采集

经实地勘察,研究区石漠化退化过程大致按无石漠化的原生森林、轻度石漠化的稀疏灌草地、中度石漠化的疏草地和强度石漠化的石旮晃地的顺序进行演替。按上述石漠化演替过程,基于Jiang等^[17]的石漠化等级划分标准,将研究区石漠化划分为无、轻度、中度、重度四个演替等级(表1)。选取上述4个石漠化演替等级类型,每个类型设置10个10 m×10 m的样方,每个样方内,按S型挖掘3个20 cm深的剖面,每个剖面按0~10 cm、10~15 cm、15~20 cm三个层次分别取土。每个样方内每个层次的土壤样品充分混匀,制成一个混合样,共采集120个样品(4个类型×10个样方×3个层次),每个样品采集约1 kg的土壤,装袋待测。

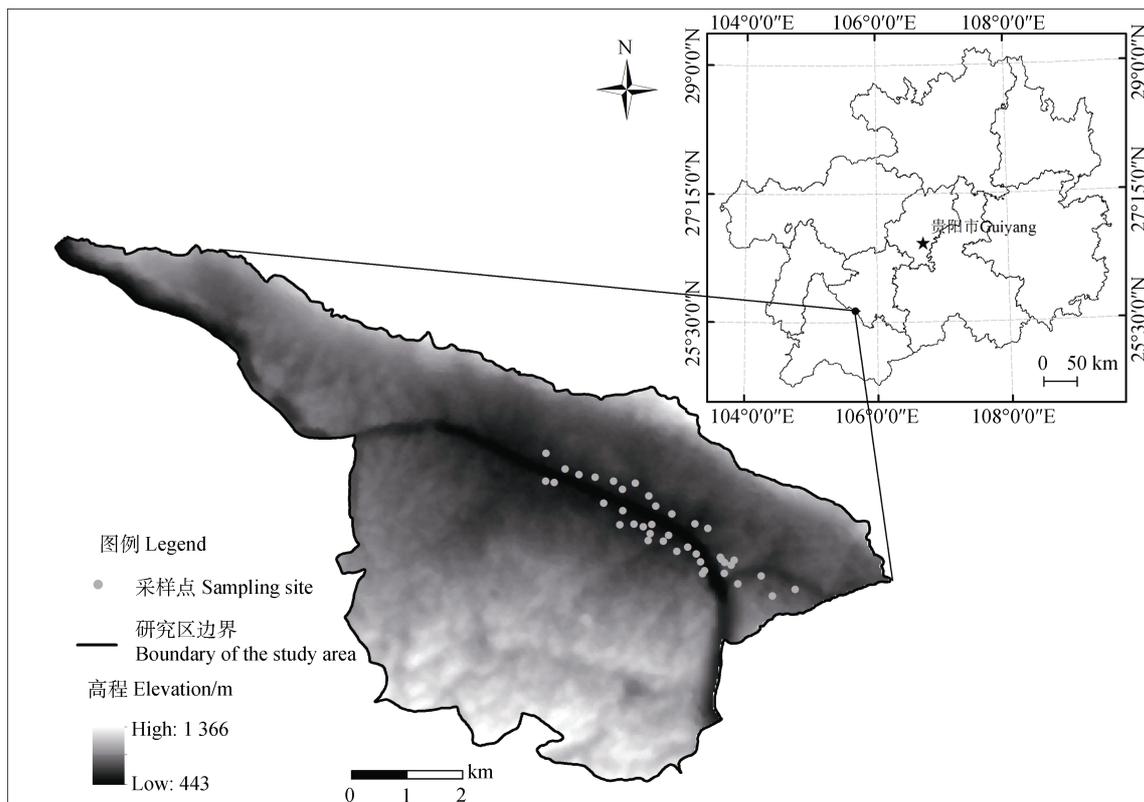


图1 研究区与样地位置
Fig. 1 Location of the study area

表 1 石漠化等级划分标准

Table 1 Classification standard of rocky desertification grade

石漠化等级	岩石裸露率	植被覆盖率
Degree of rocky desertification	Bedrock exposure rate/%	Vegetation coverage/%
无 Nil	<30	>80
轻度 Slight	30~50	50~80
中度 Moderate	50~70	30~50
重度 Severe	>70	<30

1.3 土壤表面电学性质的测定

土壤表面电学特征采用 Li 等^[18]提出的表面性质联合分析法测定。首先对土壤进行脱钙处理, 将土样放入 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中震荡, 反复洗至无 CO_2 气泡产生。随后制作土壤氢饱和样, 将脱钙后的土壤用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 反复搅拌, 弃去上清液, 重复 3 次, 最后一次离心后, 加入同样体积的去离子水, 重复上述的振荡和离心过程至悬浮液中无 Cl^- , 再将土样在 60°C 温度条件下烘干, 用瓷钵研磨过 0.25 mm 筛, 装袋备用, 即得到氢饱和土样。

最后将氢饱和土样放入三角瓶中, 加入 55 mL $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 NaOH 混合溶液。振荡后逐滴加入 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液调节土壤悬液 pH, 之后振荡平衡 24 h, 最终使得土壤悬液 pH 稳定维持在 7, 使用火焰光度计和原子吸收分光光度计分别测定上清液 Na^+ 和 Ca^{2+} 浓度, 各土样设置 3 个重复。

土壤表面电位 (φ_0)、表面电荷密度 (σ_0)、表面电场强度 (E_0)、比表面 (S)、表面电荷数量 (SCN) 5 个指标计算公式与 Li 等^[18]提出的一致。

1.4 土壤指标测定

按《土壤农业化学分析方法》^[19]对土壤指标进行测定 (除腐殖质组分测定), 其中土壤游离氧化铁 (Fe_d)、游离氧化铝 (Al_d) 采用二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠溶液提取法, 土壤非晶质氧化铝 (Al_o)、非晶质氧化硅 (Si_o) 采用热碱溶液提取法, 土壤非晶质氧化铁 (Fe_o) 采用酸性草酸铵溶液提取, 采用 Smartlab ragiku 2019 X 射线衍射仪测定土壤黏土矿物组成, 仪器参数设置为: Cu 靶, 管压 40 kV , 管流 40 mA 。

土壤颗粒组成采用比重计法测定, pH、电导率 (EC) 均采用电极法测定; 有机碳 (SOC) 采用重铬酸钾氧化-外加加热法测定; 胡敏酸 (HA)、富里

酸 (FA)、胡敏素 (HM) 采用 FHZDZTR0046 土壤-腐殖质组成-重铬酸钾氧化法测定, 对 HA、FA 和 HM 进行分离后分别测定其含量。

1.5 数据处理

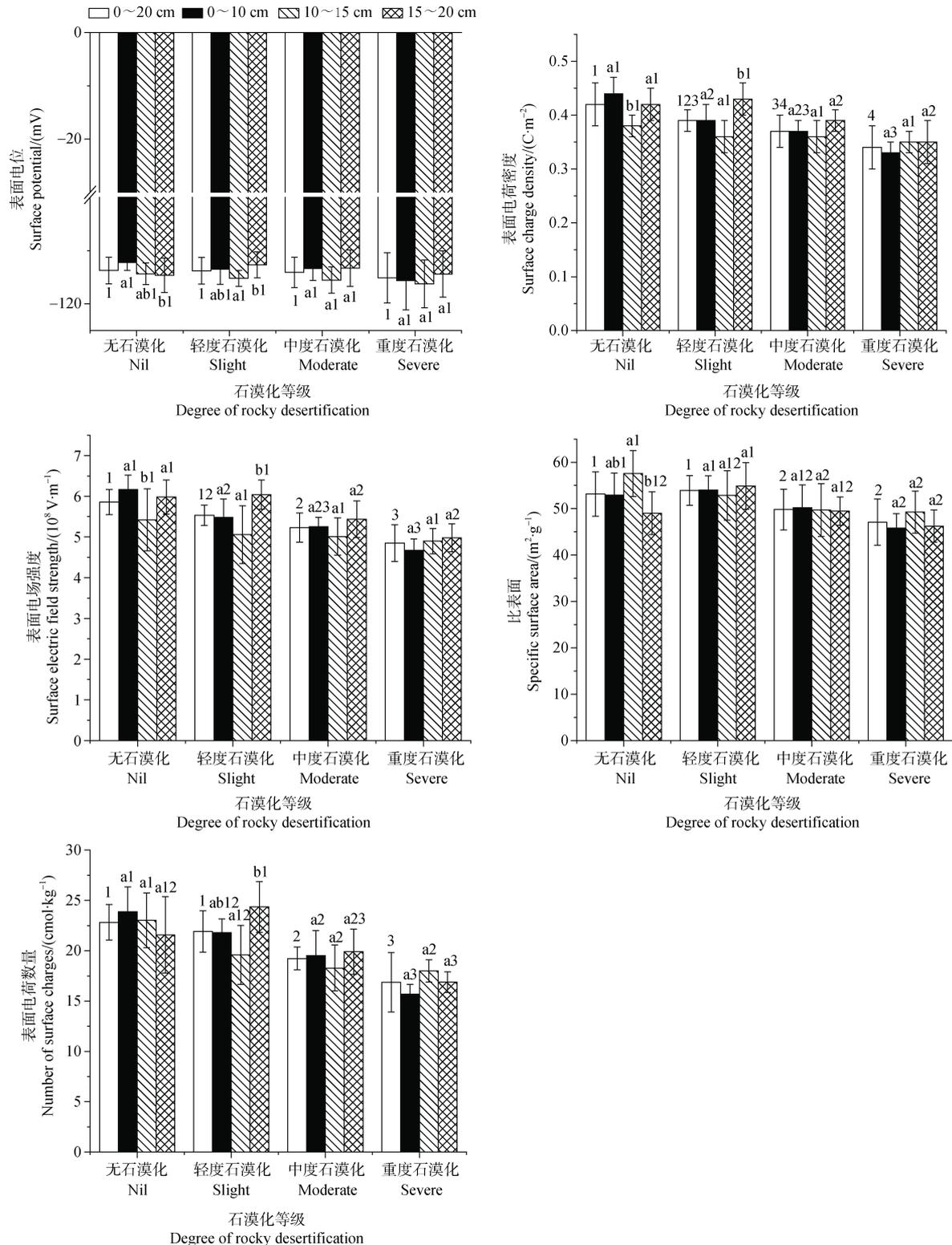
利用 Microsoft Excel 2010 软件对数据进行初步整理。运用 SPSS 22.0 软件进行土壤环境因子及表面电学特征均值、标准差计算, 显著性判定利用单因素方差分析 (One-way ANOVA) 并采用多重比较 (LSD), 土壤环境因子与土壤表面电学性质的关系采用 Pearson 相关性分析。利用 CANOCO 5.0 中的冗余分析 (Redundancy Analysis), 并采用蒙特卡洛检验进行土壤环境因子对表面电学属性影响的重要性排序。

2 结 果

2.1 不同等级石漠化土壤表面电学特征

不同等级石漠化土壤表面电位 (φ_0)、表面电荷密度 (σ_0)、表面电场强度 (E_0)、比表面 (S)、表面电荷数量 (SCN) 研究结果见图 2。总体而言, 土壤表面电学特征无论是在不同强度石漠化环境, 还是在不同土壤剖面环境下均具有明显的差异, 其中土壤表面电位随石漠化等级的升高而升高, 土壤表面电荷密度、表面电场强度、比表面、表面电荷数量均随石漠化等级的升高而降低, 同一石漠化等级下不同土层土壤电学属性则无明显变化规律, 具体结果如下:

(1) 表面电位。土壤表面电位在 -113.74 mV ~ -115.10 mV 范围内变化, 均值为 -114.17 mV , 不同石漠化强度同一土层间差异不显著; 不同土层之间, 无石漠化 $15\sim 20 \text{ cm}$ 土壤表面电位显著高于 $0\sim 10 \text{ cm}$ 土壤, 轻度石漠化 $10\sim 15 \text{ cm}$ 土壤表面电位显著高于 $15\sim 20 \text{ cm}$ 土壤。



注：不同小写字母表示同一石漠化强度下不同土层土壤表面电化学属性的差异显著 ($P < 0.05$)；不同数字表示同一土层不同石漠化强度下表面电化学属性的差异显著 ($P < 0.05$)。Note: Different lowercase letters indicate significant differences of soil surface electrochemical properties in the different soil layer under same rocky desertification grades ($P < 0.05$). Different numbers indicate significant difference in the surface electrochemical properties in the same soil layer under different rocky desertification grades ($P < 0.05$).

图2 不同石漠化等级下各土层土壤电化学属性

Fig. 2 Soil electrochemical properties under different degree of rocky desertification

(2) 表面电荷密度。土壤表面电荷密度在 $0.34 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2} \sim 0.42 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ 范围内变化, 平均值为 $0.38 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ 。不同石漠化强度间, 无石漠化 $0 \sim 10 \text{ cm}$ 、 $15 \sim 20 \text{ cm}$ 土壤表面电荷密度要显著高于重度石漠化相应土层; 不同土层之间, 无石漠化 $10 \sim 15 \text{ cm}$ 土壤表面电荷密度值显著低于 $0 \sim 10 \text{ cm}$ 、 $15 \sim 20 \text{ cm}$ 土壤, 轻度石漠化 $15 \sim 20 \text{ cm}$ 土壤表面电荷密度值显著高于 $0 \sim 10 \text{ cm}$ 、 $10 \sim 15 \text{ cm}$ 土壤, 中度、重度石漠化土壤不同深度间差异不显著。

(3) 表面电场强度。研究区土壤表面电场强度在 $4.85 \times 10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1} \sim 5.86 \times 10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ 范围内变化, 平均值为 $5.37 \times 10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ 。不同石漠化强度间, 无石漠化 $0 \sim 10 \text{ cm}$ 、 $15 \sim 20 \text{ cm}$ 土壤表面电场强度要显著高于中度、重度石漠化相应土层; 不同土层之间, 无石漠化 $10 \sim 15 \text{ cm}$ 土壤表面电场强度显著低于 $0 \sim 10 \text{ cm}$ 、 $15 \sim 20 \text{ cm}$ 土壤, 轻度石漠化 $15 \sim 20 \text{ cm}$ 土壤表面电场强度显著高于 $0 \sim 10 \text{ cm}$ 、 $10 \sim 15 \text{ cm}$ 土壤, 中度、重度石漠化土壤不同深度间差异不显著。

(4) 比表面。研究区土壤比表面变化范围为 $47.11 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1} \sim 53.92 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 $51.00 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。不同石漠化强度间, 无石漠化 $10 \sim 15 \text{ cm}$ 土层土壤比表面显著高于中度、重度相应土层土壤, 轻度石漠化 $15 \sim 20 \text{ cm}$ 土层土壤比表面显著高于重度石漠化相应土层土壤, 重度石漠化 $0 \sim 10 \text{ cm}$ 土层土壤比表面显著低于无石漠化、轻度石漠化相应土层土壤; 不同土层之间, 无石漠化 $10 \sim 15 \text{ cm}$ 土壤比表面显著高于 $15 \sim 20 \text{ cm}$ 土壤, 轻度石漠化、中度、重度石漠化不同土层比表面差异不显著。

(5) 表面电荷数量。研究区土壤表面电荷数量变化范围为 $16.86 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1} \sim 22.82 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均值为 $20.21 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。不同石漠化强度间, 无石漠化 $0 \sim 10 \text{ cm}$ 、 $10 \sim 15 \text{ cm}$ 土壤表面电荷数量显著高于中度、重度石漠化相应土层土壤, 无石漠化 $15 \sim 20 \text{ cm}$ 土壤显著高于重度石漠化相应土层土壤; 不同土层之间, 轻度石漠化 $15 \sim 20 \text{ cm}$ 土壤表面电荷数量显著高于 $10 \sim 15 \text{ cm}$ 层土壤, 无石漠化, 中度、重度石漠化各土层土壤差异不显著。

2.2 不同石漠化等级土壤理化性质特征

土壤 SOC 和电导率均值随石漠化等级上升而下降, 其中中度、重度石漠化土壤 SOC 值显著低于无石漠化和轻度石漠化土壤, 无石漠化土壤电导率要显著高于重度石漠化土壤 (表 2)。各石漠化等级

土壤 pH 无明显规律且差异不显著。土壤胡敏酸呈现无石漠化>轻度石漠化>中度石漠化>重度石漠化的变化规律, 其中各石漠化等级土壤胡敏酸含量差异显著。土壤富里酸呈现无石漠化>轻度石漠化>重度石漠化的变化规律, 其中无石漠化等级土壤富里酸含量显著高于轻度、中度和重度石漠化土壤。土壤胡敏素呈现轻度石漠化>中度石漠化>重度石漠化的变化规律, 其中重度石漠化等级土壤腐殖质中胡敏素含量显著低于轻度石漠化土壤。土壤砂粒含量随石漠化等级升高而升高, 其中中度、重度石漠化等级土壤砂粒含量显著高于无、轻度石漠化等级土壤。土壤粉粒含量随石漠化等级上升无明显变化规律, 其中无石漠化等级土壤粉粒含量显著高于轻度、中度和重度石漠化等级土壤。土壤黏粒含量随石漠化等级升高而降低, 其中无、轻度石漠化等级土壤黏粒含量显著高于中、重度石漠化等级土壤。

2.3 不同石漠化等级土壤氧化物性质特征

土壤游离氧化铁含量随石漠化等级的升高而升高, 其中重度石漠化等级土壤游离氧化铁含量显著高于无、轻度石漠化等级土壤 (表 3)。土壤非晶质氧化铁呈现轻度石漠化>中度石漠化>重度石漠化的变化规律, 其中轻度石漠化等级土壤非晶质氧化铁显著高于无、中度、重度石漠化等级土壤。非晶质氧化铝呈现无石漠化>轻度石漠化>中度石漠化>重度石漠化的变化规律, 中度、重度石漠化等级土壤非晶质氧化铁含量显著低于无、轻度石漠化土壤。土壤游离氧化铝和非晶质氧化硅含量随石漠化等级无明显变化规律, 其中无石漠化等级土壤游离氧化铝显著高于轻、中、重度石漠化等级土壤, 中度石漠化等级土壤非晶质氧化硅要显著低于无、轻度、重度石漠化等级土壤。

2.4 不同石漠化等级土壤粒径及黏土矿物组成

土壤黏土矿物组成如表 4 所示, 土壤黏土矿物包括伊利石、高岭石、绿泥石、伊/蒙混层和绿蒙混层, 且以绿蒙混层为主。其中无石漠化土壤伊利石、高岭石、绿泥石均值分别为 6.46%、5.93%、3.10%; 轻度石漠化土壤三种矿物均值分别为 4.14%、6.16%、3.76%; 中度石漠化土壤三种矿物均值分别为 2.29%、6.70%、2.53%; 重度石漠化土壤三种矿物均值分别为 3.50%、6.97%、3.66%。

2.5 土壤表面电学特征与土壤环境因子的相关性

土壤表面电荷密度和表面电场强度与土壤有机

碳、黏粒、胡敏酸、富里酸呈极显著正相关，与粉粒呈显著正相关，与砂粒呈极显著负相关（表5）。土壤比表面与有机碳、黏粒、胡敏酸呈极显著正相关，与粉粒、富里酸呈显著正相关，与砂粒呈极显

著负相关。土壤表面电荷数量与有机碳、粉粒、黏粒、胡敏酸、富里酸呈极显著正相关，与砂粒呈极显著负相关。土壤表面电荷密度、表面电场强度、比表面和表面电荷数量均与土壤非晶质氧化铝呈极

表2 不同石漠化等级土壤理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of soil with different degree of rocky desertification

石漠化等级	有机碳	pH	电导率	胡敏酸	富里酸
Degree of rocky desertification	Organic carbon/ (g·kg ⁻¹)		Electric conductivity/ (ms·cm ⁻¹)	Humic acid (g·kg ⁻¹)	Fulvic acid (g·kg ⁻¹)
无 Nil	33.01±3.05a	7.40±0.11a	164.30±12.54a	4.53±0.85a	10.70±1.27a
轻度 Slight	32.55±4.84a	7.41±0.19a	159.06±13.56a	2.73±0.60b	7.85±0.65b
中度 Moderate	28.29±3.91b	7.46±0.09a	141.88±11.96ab	1.79±0.40c	7.09±1.18b
重度 Severe	26.12±4.00b	7.44±0.22a	131.62±12.84b	1.13±0.32d	7.28±0.82b

石漠化等级	胡敏素 Humin	砂粒 Sand/%	粉粒 Silt/%	黏粒 Clay/%
Degree of rocky desertification	(g·kg ⁻¹)			
无 Nil	17.78±1.28a	21.86±1.77a	51.35±2.11a	26.79±1.35a
轻度 Slight	21.97±1.14b	24.06±1.94b	49.62±1.39b	26.32±1.52a
中度 Moderate	19.40±0.88ab	27.11±1.42c	48.77±1.86b	24.11±1.57b
重度 Severe	17.72±1.23a	49.26±2.06b	22.30±1.61c	22.30±1.61c

注：不同小写字母表示不同石漠化等级下同一指标差异显著（ $P < 0.05$ ）。下同。Note: Different letters indicate that indicator has significant difference under different rocky desertification grades ($P < 0.05$).

表3 不同石漠化等级土壤氧化物性质

Table 3 Oxides properties of soil with different degree of rocky desertification

石漠化等级	游离氧化铁	游离氧化铝	非晶质氧化铁	非晶质氧化铝	非晶质氧化硅
Degree of rocky desertification	Fe _d / (g·kg ⁻¹)	Al _d / (g·kg ⁻¹)	Fe _o / (g·kg ⁻¹)	Al _o / (g·kg ⁻¹)	Si _o / (g·kg ⁻¹)
无 Nil	15.11±1.93a	9.01±1.26a	1.57±0.25a	1.99±0.26a	0.25±0.08a
轻度 Slight	18.75±1.87b	7.07±1.25b	1.80±0.43b	1.67±0.19b	0.23±0.08a
中度 Moderate	19.62±1.83bc	7.63±1.29bc	1.59±0.48a	1.47±0.19c	0.19±0.03b
重度 Severe	20.70±1.64c	8.10±1.64c	1.21±0.26c	1.38±0.30c	0.26±0.10a

表4 不同石漠化等级土壤黏土矿物组成

Table 4 Clay mineral composition of soil with different degree of rocky desertification

石漠化等级	蒙皂石	伊利石	高岭石	绿泥石	伊/蒙混层	绿/蒙混层
Degree of rocky desertification	Smectite/%	Illite/%	Kaolinite/%	Chlorite/%	I/S/%	C/S/%
无 Nil	0	0~9.2	4~8.2	2.2~6.8	0~16.5	79.8~93.4
轻度 Slight	0	0~9.7	4.4~10.5	2.8~5.0	0~23	60.1~90.9
中度 Moderate	0	0~4.5	4.2~11.5	1.9~4.8	0~9	69.4~93.0
重度 Severe	0	0~5.9	4.9~17	3.2~5.6	0~9.4	65~92.9

表 5 土壤表面电化学属性与土壤环境因子的相关性

Table 5 Correlation between soil surface electrochemical properties and soil environmental factors

	有机碳 SOC	电导率 Conductivity	砂粒 Sand	粉粒 Silt	黏粒 Clay	胡敏酸 Humic acid	富里酸 Fulvic acid	胡敏素 Humin
σ_0	0.261**	-0.037	-0.349**	0.197*	0.311**	0.416**	0.327**	0.107
E_0	0.254**	-0.034	-0.343**	0.190*	0.310**	0.415**	0.323**	0.100
S	0.240**	0.173	-0.676**	0.181*	0.778**	0.317**	0.181*	0.161
SCN	0.309**	0.083	-0.640**	0.236**	0.679**	0.461**	0.325**	0.159

	游离氧化铁 Fe _d	游离氧化铝 Al _d	非晶质氧化铁 Fe _o	非晶质氧化铝 Al _o	非晶质氧化硅 Si _o
σ_0	-0.316**	0.018	0.189*	0.383**	-0.059
E_0	-0.318**	0.019	0.192*	0.383**	-0.056
S	-0.279**	-0.053	0.187*	0.349**	0.025
SCN	-0.376**	-0.026	0.234*	0.463**	-0.020

注：样本量 $N=120$ 。*，**分别表示 $\alpha=0.05$ 和 0.01 水平上的显著性。Note: Sample size $N=120$. *, ** indicate the significance at $\alpha = 0.05$ and 0.01 levels respectively. ϕ_0 土壤表面电位 Soil surface potential、 σ_0 表面电荷密度 Surface charge density、 E_0 表面电场强度 Surface electric field strength、 S 比表面 Surface、SCN 表面电荷数量 Surface charge number.

显著正相关，与非晶质氧化铁呈显著正相关，与游离氧化铁呈极显著负相关。上述结果表明土壤表面电化学属性与土壤理化性质和氧化物含量关系密切，受二者影响深刻。

为区分土壤粒径（砂粒、粉粒、黏粒）和有机质组分（有机碳、胡敏酸、富里酸）以及土壤金属氧化物（游离氧化铁、非晶质氧化铁、非晶质氧化铝）三类土壤环境因子对土壤表面电化学属性的影响程度，进行蒙特卡洛检验，其单独效应（Simple effect）排序结果如表 6 所示，其中土壤粒径的重要性排序为：黏粒>砂粒>粉粒；土壤碳组分的重要性排序为：胡敏酸>有机碳>富里酸；土壤金属氧化物的排序为：非晶质氧化铝>游离氧化铁>非晶质氧化铁。9 个土壤指标对土壤表面电荷属性的影响均达到显著水平，说明上述 9 个土壤理化因子较好地呈现土壤表面电荷属性的差异性。

3 讨 论

3.1 石漠化土壤表面电化学属性演变的土壤环境影响因子

研究区土壤表面电化学属性主要受土壤粒径组成、有机质组分和金属氧化物的影响。在土壤粒径组成中，黏粒具有巨大的比表面，其主要成分为层状硅

酸盐黏土矿物和氧化物，二者可分别通过同晶置换和羟基离子解离使得土壤表面带有负电荷^[20]，故黏粒含量上升能够增大土壤电化学属性值，而砂粒大部分是原生矿物^[20]，其比表面较小，可提供的离子交换点位较少，土壤中其含量增多会减小电化学属性值。

研究中土壤有机质组分对土壤表面电化学属性的变化产生深刻影响。土壤有机碳含量能在一定程度上表征土壤有机质含量^[21-22]，一方面有机质和腐殖质蜂窝状的结构使其本身具有巨大的比表面积并能够提供大量阳离子交换点位^[10]，其有机物型表面富含的羧基、羟基、醛基等活性基团可以通过解离 H^+ 而使得土壤表面带负电荷^[23]。另一方面，土壤有机质与土壤矿物通过吸附、螯合、共沉降等方式相互作用，有利于有机质的积累与稳定，并形成疏松多孔的水稳性团聚体，减少黏粒因土壤侵蚀而损失的数量^[24]，对土壤表面电化学属性产生间接影响。

土壤金属氧化物中游离氧化铁、非晶质氧化铁和非晶质氧化铝均对土壤电化学属性产生重要影响。土壤游离氧化铁是土壤中可变电荷的重要载体^[25]，一方面其可以在土壤层状硅酸盐黏土矿物表面富集，掩盖较多的负电荷点位而使土壤永久负电荷量下降^[26]，同时二者胶结形成的铁氧化物—黏土矿物复合物对于胡敏酸和富里酸具有吸附和保持作用，降低腐殖质的损失量^[27]。另一方面，土壤游

离氧化铁与土壤有机质紧密结合,相互之间掩盖了可变负电荷电位,也会使得土壤表面电化学属性值下降^[27]。非晶质氧化铁、非晶质氧化铝比表面较大,反应活性强,阳离子专性吸附量高^[25],当土壤 pH 较高时可提供一定的可变负电荷^[28]。与此同时,土壤铁铝氧化物与有机质发生胶结作用对有机质具有保护作用,且非晶质氧化物对其保护作用表现得更为明显,研究表明随着土壤中非晶质氧化物增多,土壤水分散黏粒及土壤有机质流失量会减少,且主要表现为对粒径 $\leq 0.2 \mu\text{m}$ 团聚体的保持^[29],故非晶

质铁、铝氧化物对于土壤表面电化学属性的提高具有重要作用。

3.2 土壤表面电化学属性对石漠化演变的响应规律

由表 6 对比可知,喀斯特地区中性石灰土的表面电荷密度、表面电场强度和表面电荷数量要低于中性紫色土^[30]而要高于黄绵土^[10]和中性砖红壤^[31]。从研究结果来看,石灰土与其他类型土壤在黏土矿物类型、土壤中氧化物种类及土壤理化性质上的不同是造成土壤表面电化学属性之间产生较大差异的主要原因。

表 6 不同类型土壤表面电化学属性

Table 6 Surface electrochemical properties of different types of soil

土壤类型 Soil type	表面电荷密度 σ_0 / ($\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$)	表面电场强度 E_0 / ($10^8\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$)	比表面 S / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	表面电荷数量 SCN / ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)
石灰土 Alcaereous soil	0.38	5.37	51.00	20.21
中性紫色土 Neutral purple soil	0.69	9.74	51.00	25.42
中性黄绵土 Neutral loessial soil	0.21	2.93	52.60	—
中性红壤 Neutral red soil	0.16	2.24	68.00	11.19

在石漠化等级上升过程中,由水力和重力导致的土壤地上、地下二元流失加剧,岩石裸露率提高,土壤贫瘠与地上生物量减少构成的恶性循环^[1],导致土壤有机碳、胡敏酸、富里酸含量显著减少。与轻度石漠化地区相比,重度石漠化地区土壤有机碳更不易积累,且腐殖化过程始终处于相对低级的阶段(表 2)。与此同时,土壤黏粒和粉粒随土壤侵蚀而加剧流失^[32],使得土壤粗粒化(表 2)。游离氧化铁常被用来反映成土过程及其环境,是土壤风化度的指标,重度石漠化地区由于风化程度较高,游离氧化铁含量高于无石漠化地区(表 3)。土壤黏土矿物中伊利石在风化淋溶较弱的环境中易于保存和积累,而高岭石则指示淋溶强烈,风化作用较强的成土环境^[33],重度石漠化地区土壤黏土矿物中伊利石含量较低(表 4),高岭石含量较高也表明地区风化、淋溶强度较高。

上述环境特征是造成喀斯特石漠化土壤表面电荷密度、表面电场强度、比表面、表面电荷数量随石漠化等级上升而下降的主要原因。根据 Rakhsh 等^[34]的研究,土壤表面电化学属性在表征土壤固液界面的离子交换及扩散过程中有重要的指示意义,本研究中土壤电化学属性的差异说明石漠化加剧使

得土壤对离子和分子的吸附能力、对营养元素的持留能力均发生衰退。

4 结 论

喀斯特石漠化演替过程土壤理化性质和氧化物组成均发生显著性变化,这使得随着石漠化等级的上升,土壤表面电荷密度、表面电场强度、比表面、表面电荷数量均呈下降趋势。研究结果表明,土壤表面电化学属性受土壤化学理化因子和金属氧化物因子的共同影响,其中土壤粒径的重要性排序为:黏粒>砂粒>粉粒;土壤有机质组分的重要性排序为:胡敏酸>有机碳>富里酸;土壤金属氧化物的重要性排序为:非晶质氧化铝>游离氧化铁>非晶质氧化铁。研究结果对于石漠化地区土壤管理与调控、退化植被恢复重建具有重要意义。

参考文献 (References)

- [1] Sheng M Y, Xiong K N, Wang L J, et al. Response of soil physical and chemical properties to rocky desertification succession in South China Karst[J]. Carbonates and Evaporites, 2018, 33 (1): 15—28.

- [2] Zhang P J, Li L Q, Pan G X, et al. Soil quality changes in land degradation as indicated by soil chemical, biochemical and microbiological properties in a Karst area of southwest Guizhou, China[J]. *Environmental Geology*, 2006, 51 (4): 609—619.
- [3] Peng X D, Dai Q H, Ding G J, et al. Role of underground leakage in soil, water and nutrient loss from a rock-mantled slope in the Karst Rocky Desertification Area[J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 578: 124086.
- [4] Green S M, Dungait J A J, Tu C L, et al. Soil functions and ecosystem services research in the Chinese Karst Critical Zone[J]. *Chemical Geology*, 2019, 527: 119107.
- [5] Xu W H, Hu Y, Wang Z G. Dynamic behavior of DEP and DBP developing on the interface of black soil colloid[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27 (4): 752—760. [徐伟慧, 胡影, 王志刚. DEP 和 DBP 在黑土胶体微界面的动力学行为[J]. *生态环境学报*, 2018, 27 (4): 752—760.]
- [6] Lekfeldt J D S, Kjaergaard C, Magid J. Long-term effects of organic waste fertilizers on soil structure, tracer transport, and leaching of colloids[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2017, 46 (4): 862—870.
- [7] Utkaeva V F. Specific surface area and wetting heat of different soil types in European Russia[J]. *Eurasian Soil Science*, 2007, 40 (11): 1193—1202.
- [8] Jiang X, Ma Y, Yuan J, et al. Soil particle surface electrochemical property effects on abundance of ammonia-oxidizing bacteria and ammonia-oxidizing Archaea, NH_4^+ activity, and net nitrification in an acid soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43 (11): 2215—2221.
- [9] Kweon G, Lund E, Maxton C. Soil organic matter and cation-exchange capacity sensing with on-the-go electrical conductivity and optical sensors[J]. *Geoderma*, 2013, 199: 80—89.
- [10] Liu J F, Wang Z L, Hu F N, et al. Soil organic matter and silt contents determine soil particle surface electrochemical properties across a long-term natural restoration grassland[J]. *Catena*, 2020, 190: 104526.
- [11] Lee S, Ko I W, Yoon I H, et al. Colloid mobilization and heavy metal transport in the sampling of soil solution from Duckum soil in South Korea[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 41 (1): 469—480.
- [12] Li H M, Wei J B, Ge Y C, et al. The influence of Na^+ and Ca^{2+} on the migration of colloids or/and ammonia nitrogen in an unsaturated zone medium[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2016, 194: 24—29.
- [13] Kumari K G, Moldrup P, Paradelo M, et al. Effects of biochar on dispersibility of colloids in agricultural soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2017, 46(1): 143—152.
- [14] Makselon J, Siebers N, Meier F, et al. Role of rain intensity and soil colloids in the retention of surfactant-stabilized silver nanoparticles in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 1027—1034.
- [15] Zhang G Q, Zhang P, Peng S Z, et al. The coupling of leaf, litter, and soil nutrients in warm temperate forests in northwestern China[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 11754.
- [16] Xiao K C, Li D J, Wen L, et al. Dynamics of soil nitrogen availability during post-agricultural succession in a Karst region, southwest China[J]. *Geoderma*, 2018, 314: 184—189.
- [17] Jiang Z C, Lian Y Q, Qin X Q. Rocky desertification in Southwest China: Impacts, causes, and restoration[J]. *Earth-Science Reviews*, 2014, 132: 1—12.
- [18] Li H, Hou J, Liu X M, et al. Combined determination of specific surface area and surface charge properties of charged particles from a single experiment[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75(6): 2128.
- [19] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.]
- [20] Yang P N. Studies on properties of organo-mineral complex and aggregate in calcareous soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1984, 21(2): 144—152. [杨彭年. 石灰性土壤有机矿质复合体及其团聚性研究[J]. *土壤学报*, 1984, 21 (2): 144—152.]
- [21] Pribyl D W. A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor[J]. *Geoderma*, 2010, 156 (3/4): 75—83.
- [22] Ma R T, Hu F N, Liu J F, et al. Evolution of soil surface electrochemical characteristics with vegetation restoration on loess plateau in Ziwuling area[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57 (2): 392—402. [马任甜, 胡斐南, 刘婧芳, 等. 黄土高原植被恢复过程中土壤表面电化性质演变特征[J]. *土壤学报*, 2020, 57 (2): 392—402.]
- [23] Ding W Q, He J H, Liu X M, et al. Effect of organic matter on aggregation of soil colloidal particles in water bodies of Three Gorge Reservoir Region[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2017, 31 (4): 166—171. [丁武泉, 何家洪, 刘新敏, 等. 有机质对三峡库区水体中土壤胶体颗粒凝聚影响机制研究[J]. *水土保持学报*, 2017, 31 (4): 166—171.]
- [24] Lalonde K, Mucci A, Ouellet A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. *Nature*, 2012, 483 (7388): 198—200.
- [25] Wang L, Ying R R, Shi J Q, et al. Advancement in study on adsorption of organic matter on soil minerals and its mechanism[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54 (4): 805—818. [王磊, 应蓉蓉, 石佳奇, 等. 土壤矿物对有机质的吸附与固定机制研究进展[J]. *土壤学报*, 2017, 54 (4): 805—818.]
- [26] Chen M, Liu G L, Sun F C. Effect of soil organic matter and free iron oxide on surface electric charge

- characteristics of quaternary red soils in southern Hunan[J]. *Tropical and Subtropical Soil Science*, 1997, 6(1): 20—25. [陈铭, 刘更另, 孙富臣. 有机质和游离铁对湘南红壤表面电荷性质的影响[J]. *热带亚热带土壤科学*, 1997, 6(1): 20—25.]
- [27] Tombácz E, Libor Z, Illés E, et al. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(3): 257—267.
- [28] Zhou S Z. Study on the influencing factors of Fe-oxides cemented with kaolinite and their surface properties[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2006. [周素珍. 氧化铁与高岭石胶结的影响因素及其表面性质研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2006.]
- [29] Barberis E, Marsan F A, Boero V, et al. Aggregation of soil particles by iron oxides in various size fractions of soil B horizons[J]. *Journal of Soil Science*, 1991, 42(4): 535—542.
- [30] Huang R, Gao M, Wang Z F, et al. Effect of nitrogen fertilizer on surface electrochemical properties of purple soil relative to type of the fertilizer[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(4): 726—733. [黄容, 高明, 王子芳, 等. 不同种类氮肥对紫色土表面电化学性质的影响[J]. *土壤学报*, 2014, 51(4): 726—733.]
- [31] Yu Z H, Liu X M, Li H. On surface charge properties of red, yellow and calcareous purplish soils[J]. *Journal of Southwest China Normal University (Natural Science Edition)*, 2013, 38(3): 62—66. [余正洪, 刘新敏, 李航. 红壤黄壤及紫色土表面电荷性质的研究[J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 38(3): 62—66.]
- [32] Long J, Jiang X R, Deng Q Q, et al. Characteristics of soil rocky desertification in the Karst region of Guizhou Province[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(3): 419—427. [龙健, 江新荣, 邓启琼, 等. 贵州喀斯特地区土壤石漠化的本质特征研究[J]. *土壤学报*, 2005, 42(3): 419—427.]
- [33] Zhang Q Q, Huang J H, Yao J, et al. Distribution of clay minerals in the Chunhua loess-paleosol sequence and its paleoenvironmental significance[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55(5): 1062—1073. [张青青, 黄菁华, 姚军, 等. 淳化黄土—古土壤序列黏土矿物分布特征及古环境意义[J]. *土壤学报*, 2018, 55(5): 1062—1073.]
- [34] Rakhsh F, Golchin A, Agha A B A, et al. Effects of exchangeable cations, mineralogy and clay content on the mineralization of plant residue carbon[J]. *Geoderma*, 2017, 307: 150—158.

(责任编辑: 檀满枝)